



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 14 097 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 14 097.9  
㉔ Anmeldetag: 27. 3. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 28. 9. 2000

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 06 D 3/00**  
F 42 B 12/46  
F 41 H 3/00  
F 41 H 9/06  
F 42 B 12/56



DE 199 14 097 A 1

*LB*  
*Comet - Go*  
*Dr. Schneider*  
*Dr. Koch*

⑦① Anmelder:  
Piepenbrock Pyrotechnik GmbH, 67307 Göllheim,  
DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Dr.rer.nat. Rüdiger Zellentin, Dipl.-Ing. Wiger  
Zellentin, Dr. Jürgen Grußdorf, 67061  
Ludwigshafen

⑦② Erfinder:  
Koch, Ernst-Christian, 67659 Kaiserslautern, DE;  
Dochstuhl, Axel, Dr., 66877 Ramstein-Miesenbach,  
DE

*Sag*

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Pyrotechnische Wirkmasse zur Erzeugung eines im Infraroten stark emissiven und im Visuellen undurchdringlichen Aerosols
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine im Visuellen undurchdringliche und im Infraroten stark emissive pyrotechnische Wirkmasse für Tarn- und Täuschzwecke, wobei als Hauptbestandteile roter Phosphor, ein Alkalimetallnitrat oder eine Mischung von Alkalimetallnitraten, und als Nebenbestandteile mindestens ein Übergangsmetall, bzw. eine metallreiche Verbindung oder Legierung desselben, mindestens ein Metalloid sowie ein Binder enthalten sind.

DE 199 14 097 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine human- und ökotoxikologisch verträgliche pyrotechnische Wirkmasse, bestehend aus rotem Phosphor, einem metallischen Brennstoff aus der Gruppe der Übergangsmetalle, vorzugsweise Titan, Zirkonium oder Eisen, einem Moderator aus der Gruppe der Metalloide Bor und Silicium, einem Oxidationsmittel aus der Gruppe der Alkalimetallnitrats vorzugsweise Caesiumnitrat und Kaliumnitrat, welche sich zur Erzeugung eines im Infraroten (3–5, 8–14 µm) stark emissiven und im Visuellen undurchdringlichen Aerosols eignet.

Pyrotechnisch erzeugte Aerosole werden heute überwiegend im militärischen Bereich zum Tarnen, Täuschen, Blenden, Simulieren und Markieren eingesetzt. Während für die Anwendungsfälle Markieren und Simulieren vorzugsweise farbige Aerosole auf Basis organischer Azofarbstoffe zum Einsatz kommen (weiß, orange, rot, violett, grün, blau) die nur im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren, verwendet man zum Tarnen, Täuschen und Blenden vorzugsweise Aerosole, die auch den infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums speziell im Bereich der atmosphärischen Transmissionsfenster bei 0,3–1,5; 1,6–1,8; 2,0–2,5; 3,0–5,0 und 8,0–14 µm durch verschiedene Mechanismen unterbrechen. Zu diesen Mechanismen zählen die Streuung, Absorption und Emission von Strahlung.

Streuung und Absorption von Strahlung werden durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben.

$$I = I_0 \exp^{-\alpha c l} \quad (1)$$

Wobei I die durch die Wechselwirkungen abgeschwächte Strahlungsintensität beschreibt,  $I_0$  die anfängliche Intensität darstellt, c entspricht der Konzentration des Aerosols pro Volumeneinheit, l ist die Pfadlänge durch die Aerosolwolke angenommener isotroper Dichte,  $\alpha$  ist der wellenlängenabhängige Massenextinktionskoeffizient der Aerosolpartikeln, der sich bei einem gegebenen Stoff als Summe der Streu- und Absorptionskoeffizienten zusammensetzt:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_{\text{st}}(\lambda) + \alpha_{\text{abs}}(\lambda) \quad (2)$$

Während der Streuvorgang überwiegend von der Partikelmorphologie und Größe der Partikeln abhängt, wird die Absorption nur durch die chemische Zusammensetzung der Partikeln bestimmt. Lediglich der Brechungsindex m eines Aerosols welcher sowohl von den physikalischen wie chemischen Eigenschaften bestimmt wird, beeinflusst sowohl das Streu- wie auch das Absorptionsverhalten.

Damit Aerosole Strahlung streuen können, müssen nach Rayleigh der Partikeldurchmesser, bei angenommener sphärischer Morphologie der Partikeln, und die Wellenlänge der zu streuenden Strahlung identisch sein. Das bedeutet, daß für eine optimale Streuung von Strahlung im Mikrometer-Bereich Partikeln mit Teilchendurchmessern von 0,3–14 µm vorliegen müssen.

Solche Partikeln können auf etablierte Weise durch folgende Prozesse erzeugt werden:

- a) Verbrennung sauerstoffdefizienter, Kohlenstoff-reicher pyrotechnischer Sätze. Beim Abbrand entsteht dann aufgrund der schlechten Sauerstoffbilanz viel Ruß mit Partikeldurchmessern im relevanten Größenbereich (DD 301 646 A7 DE 33 26 884 C2)
- b) Explosiv-Dissimination von vorkonfektionierten Partikeln vorzugsweise Messingstaub im geeigneten Größenbereich.

Die unter a) und b) beschriebenen Aerosole tragen durch ihre chemische Zusammensetzung zur Absorption von Infrarotstrahlung bei. Sowohl Ruß als auch Messingstaub sind elektrisch leitfähig und daher zur Einkopplung von Infrarotstrahlung geeignet.

Die Nachteile der oben beschriebenen Methoden zur Erzeugung von Infrarotstrahlung abschirmender Aerosolwolken bestehen bei a) in der Kontamination der erzeugten Rußteilchen mit z. T. cancerogenen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und im Falle energetischer halogenhaltiger Komponenten in solchen pyrotechnischen Sätzen in der Kontamination der Rußteilchen mit polyhalogenierten Oxyarenen wie z. B. Polyhalogenbenzofuranen und Polyhalogenbenzodioxinen oder auch polyhalogenierte Biphenylen.

Bei der Explosivdispersion von vorkonfektionierten Partikeln kommt es stets zum sogenannten Bird-nesting. Darunter versteht man das durch den Explosionsvorgang in der Aerosolwolke hervorgerufene Loch mit sehr niedriger Teilchendichte. An dieser Stelle der Wolke wird die Line of sight (LOS) nicht blockiert. Weiterhin sinkt Messingstaub sehr schnell zu Boden, so daß nur unbefriedigende Abdeckzeiten erreicht werden. Auch sind die toxischen Effekte von Messingstaub auf Mensch und Umwelt sehr beträchtlich, so daß von einer massenhaften Anwendung im besonderen auch für Übungszwecke abgesehen werden muß.

In der DE 40 30 430 wird eine Wirkmasse beschrieben, welche durch ein abgestimmtes Mengenverhältnis von Magnesiumpulver, einem fluorierten organischen Polymer, Chlorparaffin und einer aromatischen Verbindung, insbesondere Anthracen oder Phthalsäureanhydrid, beim Abbrand aromatische Radikale erzeugt, die zu Polyaromaten reagieren, welche als voluminöse Agglomerate mit faseriger Struktur Durchmesser im Bereich von 1–20 µm aufweisen, die für die IR-Strahlenstreuung und Absorption geeignet sind und trotzdem aufgrund der großen spezifischen Oberfläche in der Luft schweben. Um die Bildung von feinteiligem Ruß anstelle von Polyaromaten zu unterdrücken, muß eine Abbrandgeschwindigkeit von ca. 15 g/sec. eingehalten werden, so daß die deckende Wirkung erst relativ spät einsetzt. Daher wird in diesem Patent weiter vorgeschlagen, eine schnell abbrennende Mischung aus fluorhaltigem Polymer, Magnesiumpulver und einem organischen Binder zuzufügen, die kurzfristig beim Abbrennen eine starke IR-Emission erzeugt und damit die anfängliche Deckungslücke schließt.

Nachteilig an diesem Verfahren ist es, daß die gebildeten Polyaromate auch noch cancerogene Substanzen enthalten, und die emissive Wirkung wegen der Verwendung von Magnesium sehr rasch abklingt.

Das Hauptproblem herkömmlicher undurchdringlicher Aerosole der oben beschriebenen Art besteht in der Unwirksamkeit, bewegliche, warme Ziele (Menschen, Fahrzeuge, gepanzerte Plattformen) gegen CLOS und SACLOS-Lenk- waffen (z. B. Milan, TOW u. s. w.) wirksam zu schützen. Diese Lenkwaffen werden mittels Draht oder Glasfaser durch einen Bediener gesteuert, welcher über ein Wärmebildgerät (8–14 µm) das Ziel anvisiert. Nach erfolgter Zielauffassung kann ein Bediener aus der letzten wahrgenommenen Bewegung die ungefähre Position abschätzen und durch die typischerweise in Aerosolwolken befindlichen Transmissionslöcher das emissive Ziel weiter verfolgen und den Flugkörper ins Ziel lenken.

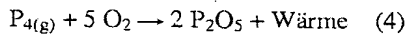
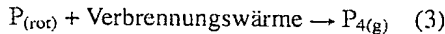
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen neuen Tarnnebel zu entwickeln, der neben der Undurchdringlichkeit im sichtbaren Bereich auch eine langanhaltende Deckung im IR-Bereich ermöglicht.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Merkmale des

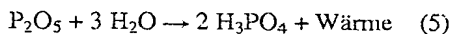
Hauptanspruchs erreicht und durch die der Unteransprüche gefördert.

Die erfindungsgemäßen Nebelsätze enthalten als Hauptbestandteile roten Phosphor, ein Alkalimetallnitrat wie beispielsweise Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Rubidumnitrat und Caesiumnitrat, bzw. eine Mischung derselben, sowie als Nebenbestandteile einen metallischen Brennstoff aus der Gruppe der Übergangsmetalle wie beispielsweise Titan, Zirkonium oder Eisen bzw. eine metallreiche Legierung oder Verbindung dieser Elemente wie beispielsweise TiH, Zr/Ni, Zr/Fe oder ZrSi<sub>2</sub>, mindestens ein Metall-  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

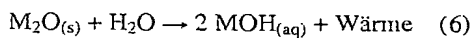
loid wie beispielsweise Bor oder Silicium bzw. eine elektronenspendende Verbindung dieser Elemente, sowie einen polymeren organischen Binder.  
 Daß der rote Phosphor als Träger der transmissionsdämpfenden Wirkung im sichtbaren Bereich dient war bislang bekannt, neu hingegen ist die Erkenntnis, daß der rote Phosphor unter bestimmten Umständen auch als Träger der emissiven Wirkung im infraroten Bereich wirkt. Der rote Phosphor wird bei der Umsetzung der energetischen Komponenten Nitrat/Metall/Metall-  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65



Phosphorpentoxid reagiert mit der Luftfeuchtigkeit gemäß Gleichung 5 zu Phosphorsäure.

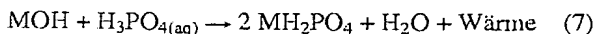


Die erfindungsgemäße Verwendung von Alkalimetallnitraten als Oxidationsmittel liefert beim Abbrand Alkalimetall-  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65

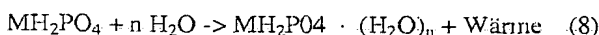


M = Na, K, Rb, Cs

Diese Aerosoltröpfchen liefern mit den Phosphorsäuretröpfchen in einer stark exothermen Reaktion die entsprechenden Dihydrogenphosphate.



Die Hydratisierung der Dihydrogenphosphate ist ebenfalls eine exotherme Reaktion und liefert nochmals Wärme.



Die gebildeten Aerosoltröpfchen besitzen eine Größe von 0,01–2 µm und dadurch hohe Absorptions- und Streukoeffizienten im sichtbaren und kurzwelligen Infrarotbereich von 0,3–1,9 µm und niedrige Dämpfungswerte im mittleren und langwelligen Infrarot von 2–14 µm. Unbeschadet dessen sorgt die durch die Reaktionen 4–6 aber insbesondere in den Schritten 7 und 8 gebildete Wärme für eine starke Emission der Aerosoltröpfchen im mittleren und langwelligen Infrarot, und kompensiert so die in diesem Spektralbereich niedrigen Streu- und Absorptionskoeffizienten. Im Gegensatz zu der bekannten starken Emission von Magnesium-haltigen Wirkmassen, die direkt bei der Verbrennung auftritt und danach schnell abklingt, tritt die erfindungsgemäße Wärmeentwicklung teilweise durch chemische Prozesse auf, die erst durch die verzögert einsetzende Bildung der Aerosol-  
 60  
 65

tröpfchen möglich werden, so daß diese emissive Wirkung 50–200 sec., d. h. für die für eine Tarnung notwendige Zeit anhält.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Übergangsmetallen deren Oxide hohe Bildungswärmen aufweisen, wie beispielsweise Zirkonium und Titan, sowie von Metalloiden wie Bor und/oder Silicium werden sehr hohe Verbrennungstemperaturen erreicht, daher erhalten die Aerosolpartikeln eine hohe thermische Energie, was die Emission im langwelligen IR steigert.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Übergangsmetalle und deren Legierungen bzw. metallreichen Verbindungen unterdrückt weiterhin die Entstehung von Phosphanbildnern. Die bei der Verbrennung aufgrund der Sauerstoffunterbilanzierung gebildeten Metallphosphide (z. B. Zirkoniumphosphid oder Titanphosphid) besitzen nichtionischen Charakter, weshalb mit Luftfeuchtigkeit oder Saurer Regen keine Hydrolyse oder Acidolyse mit Freisetzung von Phosphanen eintritt.

Daher sind erfindungsgemäß laborierte Nebelsätze human- und ökotoxikologisch verträglich und erheblich sicherer als konventionelle Nebelsätze auf der Basis von rotem Phosphor und Leichtmetall wie beispielsweise Magnesium oder Aluminium. Auch ist damit die bei Nebelsätzen auf Basis von rotem Phosphor typischerweise auftretende Selbstentzündlichkeit der Abbrandrückstände nicht mehr gegeben. Das folgende Beispiel soll die Erfindung verdeutlichen ohne sie jedoch zu beschränken:

#### Beispiel

Aus 2750 g Rotem Phosphor, 990 g Kaliumnitrat, 220 g Silicium, 220 g Bor, 220 g Zirkonium und 990 g Macroplast-Binder (30% Festkörper) wird durch schrittweise Zugabe der Komponenten zum roten Phosphor ein teigiger Satz erzeugt. Die lösemittelfeuchte Masse wird (7 mm Maschenweite) gesiebt und 20 Minuten im Vakuum bei 40°C und 20 mbar getrocknet. Das 42 g Granulat werden mit einem Pressdruck von 20 Tonnen zu ringförmigen Presslingen von 10 mm Kantenhöhe 57 mm Außendurchmesser und 15 mm Innendurchmesser verpresst. Eine Tablette besitzt eine Brennzeit von ca. 35 Sekunden und liefert einen im visuellen dichten weißen Nebel.

Die radiometrische Vermessung des entstehenden Aerosols in 4 m Entfernung der Quelle offenbart folgende Strahlstärken im infraroten Bereich:

Band V (8–14 µm)  
 > 100 W/sr > 25 s  
 > 60 W/sr > 75 s  
 Band II (3–5 µm)  
 > 20 W/sr > 25 s  
 > 10 W/sr > 75 s.

Fig. 1 zeigt die Strahlstärke der Aerosolwolken die durch Abbrand eines erfindungsgemäß laborierten Presslings der Masse 120 g in 5 m Entfernung von der Quelle erzeugt werden. Mit den erfindungsgemäß erzeugten Aerosolwolken wird eine sehr gute Überstrahlung (> 95%) emissiver Ziele der Farbtemperatur 300°C erreicht.

#### Patentansprüche

1. Im Visuellen undurchdringliche und im Infraroten stark emissive pyrotechnische Wirkmasse für Tarn- und Täuschzwecke, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Hauptbestandteile roter Phosphor, ein Alkalimetallnitrat oder eine Mischung von Alkalimetallnitraten, und als Nebenbestandteile mindestens ein Übergangsmetall, bzw. eine metallreiche Verbindung oder Legierung

desselben, mindestens ein Metalloid sowie ein Binder enthalten sind.

2. Pyrotechnische Wirkmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 45% bis 75% Roter Phosphor, 15% bis 35% Alkalimetallnitratre, 2 bis 20% Metalloide und 0,5 bis 8% Binder enthalten sind. 5

3. Pyrotechnische Wirkmasse nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß 55% bis 62% Roter Phosphor, 18% bis 23% Alkalimetallnitratre, 10 bis 18% Metalloide und 5 bis 7% Binder enthalten sind. 10

4. Pyrotechnische Wirkmasse nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß 58,5% roter Phosphor, 21,1% Kaliumnitrat, jeweils 4,7% Bor, Silicium und Zirconium sowie 6,3% eines Polychloropren-Binders enthalten sind. 15

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

